

ハロアルキル基、シクロアルキル基、ベンジルオ
 O
 $\text{C}-\text{R}^3$

キシ基、ベンゼンスルホニル基および式— $\text{C}-\text{R}^3$
 (ここで R^3 は $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ のアルキル基、アルキニル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、ハロアルキルシクロアルキル基、ベンジル基、ハロベンジル基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ のアルコキシ基、アルケニルオキシ基、フェノキシ基、アニリノ基、ビリジル基、ハロビリジル基、ナフチル基、フリル基および式— $\text{C}(=\text{O})-\text{Y}_n$ (ここで Y は水素、ハロゲン、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ のアルキル基、アルコキシ基、ハロアルキル基、アミノ基、ニトロ基およびシアノ基を示し、 n は1~2を示す。)を示す。)を示す。)を示す。)にて示される含フッ素スルホンアミド誘導体を有効成分として含有することを特徴とする殺虫、殺ダニ剤。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

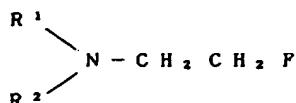
本発明は、新規な含フッ素スルホンアミド誘導体およびそれを有効成分とするこん虫類、ダニ類

等の有害生物の防除剤に関する。

[従来の技術]

従来から種々のスルホンアミド誘導体が有害生物防除剤として報告されている。例えば、特公昭46-28014号公報にはクロルメタンスルホンアミドがハダニ類に有用であることが開示されており、また、特開昭54-61147号公報、特開昭55-38354号公報および特開昭63-45205号公報にもダニ類に有用であることが開示されている。

また、含フッ素化合物では特開昭63-227552号公報に、一般式：



で表わされる2-フルオロエチル誘導体が有害生物防除剤として有用であるとして開示されているが、2-フルオロエチル誘導体の浸透移行性については何らの示唆もされていない。

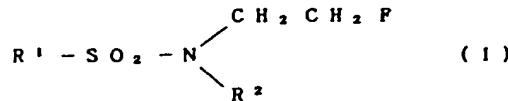
[発明が解決しようとする問題点]

本発明者らは、この浸透移行性を活用した土壤

処理において有效地に有害生物を防除できる薬剤を開発すべく試験研究を重ねた結果、以下の一般式(1)に示される化合物に高い浸透移行性を有することを見いだし、本発明を完成するに至った。

[問題点を解決するための手段]

本発明は、一般式(1)



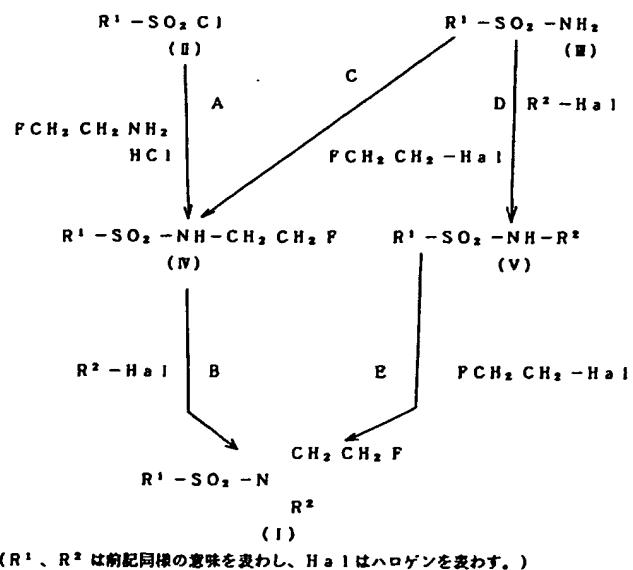
[式中、 R^1 は $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ のアルキル基、ハロアルキル基、チエニル基および式— $\text{C}(=\text{O})-\text{Y}_m$ (ここで Y は水素、ハロゲン、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ のアルキル基、ハロアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基およびシアノ基を示し、 m は1~2を示す。)を示す。)を示す。)を示す。)を示す。)を示す。)を示す。)を示す。)にて示される新規な含フッ素スルホンアミド誘導体およびこの化合物を有効成分とする有害生物防除剤を提供するものである。

本発明の式(1)の化合物は次のいずれかの反応工程に従って製造することができる。

(以下余白)



キシ基、ベンゼンスルホニル基および式— $\text{C}-\text{R}^3$
 (ここで R^3 は $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ のアルキル基、アルキニル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、ハ



工程1 (A-B)

一般式(II)で表わされるスルホニルクロリド誘導体をモノフルオロエチルアミン塩酸塩と反応させ、一般式(IV)で表わされるN-モノフルオロエチルスルホニアミド誘導体を得る。次いで化合物(V)をアルキルハライドあるいはアシルハライドと反応させて、化合物(I)を合成する。

工程2 (C-B)

一般式(IV)で表わされるスルホニアミド誘導体をモノフルオロエチルハライドと反応させ、化合物(IV)を得る。化合物(IV)を工程1と同様にハライドと反応させて、化合物(I)を合成する。

工程3 (D-E)

化合物(III)をアルキルハライドあるいはアシルハライドと反応させて、一般式(V)で表わされるN-アルキル(あるいはN-アシル)スルホニアミド誘導体を得る。化合物(V)をモノフルオロエチルハライドと反応させ、化合物(I)を合成する。

A、B、C、D、Eの各反応段階では塩基を使用する。使用する塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム等のアルカリ金属ないしアルカリ土類金属水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属炭酸塩、水素化リチウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム等のアルカリ金属水素化物等の無機塩基のほかにトリメチルアミン、トリエチルアミン、ピリジン等のアミン類を挙げることができる。

A、B、C、D、Eの各反応の実施に当たっては溶媒を用いることが好ましく、溶媒としてはアセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル類、ヘキサン、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒、クロロホルム、ジクロロメタン、四塩化炭素等のハログン系溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルポスホルトリアミド等の非プロトン系溶媒、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒等がある。

A、B、C、D、Eの各反応は0℃ないし溶媒の還流温度で円滑に進行する。

次に参考例および実施例を挙げ本発明をさらに詳細に説明する。

参考例1

N-(2-フルオロエチル)-3-トルエンスルホニアミドの合成

2-フルオロエチルアミン塩酸塩1.50g(15ミリモル)を塩化メチレン10mLに懸濁し、トリエチルアミン4.6mL(33ミリモル)を添加した。氷冷下、塩化n-トルエンスルホニル2.86g(15ミリモル)を塩化メチレン10mLに溶解し、滴下した。滴下後、室温まで昇温し、一晩攪拌した。反応後、水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(塩化メチレン/n-ヘキサン=1/1)で精製し、N-(2-フルオロエチル)-3-トルエンスルホニアミド(2.6g、収率79.8%)を淡黄色粘稠体として得た。

¹H-NMR(CDCl₃):

δ 2.42(s,3H), 3.25(d-d-t,J=27Hz,J=6Hz,J=5Hz,2H), 4.44(d-t,J=48Hz,J=5Hz,2H), 5.36(broad t,

J=6Hz, 1H), 7.3~7.85(m, 4H)

参考例 2

N-(2-フルオロエチル)-3-フルオロヘンセンスルホンアミドの合成

2-フルオロエチルアミン塩酸塩 1.50 g (15ミリモル) を塩化メチレン 10mL に懸濁し、トリエチルアミン 4.6 mL (33ミリモル) を添加した。冰冷下、塩化3-フルオロベンゼンスルホニル 2.92 g (15ミリモル) を塩化メチレン 10mL に溶解し、滴下した。滴下後、室温まで昇温し、一晩攪拌した。反応後、水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去し、残渣を酢酸エチル/n-ヘキサンより結晶化させた。結晶をローヘキサンで洗浄した後乾燥し、N-(2-フルオロエチル)-3-フルオロベンゼンスルホンアミド (2.81 g、収率 84.7%)を得た。

融点：76~77°C

¹H-NMR (CDCl₃):

δ 3.34(d-d-t, J=27Hz, J=6Hz, J=5Hz, 2H), 4.46(d-t, J=48Hz, J=5Hz, 2H), 5.13(broad t, J=6Hz, 1H), 7.15~7.8(m, 4H)

実施例 1 (化合物 1)

N-(2-フルオロエチル)-N-ベンゾイル-3-トルエンスルホンアミドの合成

60%油性水素化ナトリウム 0.25 g (6.3ミリモル) を乾燥 THF 5mL に懸濁した。この懸濁液に N-(2-フルオロエチル)-3-トルエンスルホンアミド 1.2 g (5.5ミリモル) を乾燥 THF 10mL に溶解し、滴下した。室温で 1 時間攪拌し、ナトリウム塩を調製した。これに塩化ベンゾイル 0.77 g (5.5ミリモル) を乾燥 THF 5mL に溶解し、滴下した。室温で一晩攪拌した。溶媒を留去し、塩化アンモニウム水溶液を加えた後、酢酸エチルで抽出し、水洗した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (塩化メチレン/n-ヘキサン = 1/1) で精製し、N-(2-フルオロエチル)-N-ベンゾイル-3-トルエンスルホンアミド (1.35 g、収率 76.4%) の無色粘稠体を得た。

¹H-NMR (CDCl₃):

δ 2.32(s, 3H), 4.15(d-t, J=23Hz, J=5Hz, 2H), 4.56(d-t, J=48Hz, J=5Hz, 2H), 7.2~7.7(m, 9H)

実施例 2 (化合物 2)

N-(2-フルオロエチル)-N-ベンゾイル-3-フルオロヘンセンスルホンアミドの合成

60%油性水素化ナトリウム 0.26 g (6.5ミリモル) を乾燥 THF 5mL に懸濁した。この懸濁液に N-(2-フルオロエチル)-3-フルオロベンゼンスルホンアミド 1.3 g (5.9ミリモル) を乾燥 THF 10mL に溶解し、滴下した。室温で 1 時間攪拌し、ナトリウム塩を調製した。これに塩化ベンゾイル 0.83 g (5.9ミリモル) を乾燥 THF 10mL に溶解し、滴下した。室温で一晩攪拌した。溶媒を留去し、塩化アンモニウム水溶液を加えた後、酢酸エチルで抽出し、水洗した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (塩化メチレン/n-ヘキサン = 1/1) で精製し、N-(2-フルオロエチル)-N-ベンゾイル-3-フルオロベンゼンスルホンアミド (1.86 g、収率 96.9%) の無色粘稠体を得た。

¹H-NMR (CDCl₃):

δ 4.16(d-t, J=24Hz, J=5Hz, 2H), 4.59(d-t, J=47Hz, J=5Hz, 2H), 7.15~7.8(m, 9H)

実施例 3 (化合物 3)

N-(2-フルオロエチル)-N-ベンゾイル-2-トリフルオロメチルヘンセンスルホンアミドの合成

60%油性水素化ナトリウム 0.30 g (7.5ミリモル) を乾燥 THF 30mL に懸濁した。この懸濁液に N-(2-フルオロエチル)-2-トリフルオロメチルベンゼンスルホンアミド 1.80 g (7ミリモル) を乾燥 THF 10mL に溶解し、滴下した。室温で 1 時間攪拌し、ナトリウム塩を調製した。これに塩化ベンゾイル 0.98 g (7ミリモル) を乾燥 THF 10mL に溶解し、滴下した後室温で一晩攪拌した。溶媒を留去し、塩化アンモニウム水溶液を加えた後、酢酸エチルで抽出し、水洗した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (塩化メチレン/n-ヘキサン = 3/1) で精製し、N-(2-フルオロエチル)-N-ベンゾイル-2-トリフルオロメチルベンゼンスルホンアミド (1.5 g、収率 57.2%) の無色結晶を得た。

融点：89.5~90.5°C

¹H-NMR (CDCl₃):

δ 4.0~5.0 (m, 4H), 7.2~8.3 (m, 9H)

実施例4 (化合物4)

N-(2-フルオロエチル)-N-(3-フルオロベンゾイル)-ベンゼンスルホンアミドの合成

60%油性水素化ナトリウム0.29g (7.2ミリモル)を乾燥THF10mLに懸濁した。この懸濁液にN-(2-フルオロエチル)-ベンゼンスルホンアミド1.22g (6ミリモル)を乾燥THF10mLに溶解し、滴下した。室温で1時間攪拌し、ナトリウム塩を調製した。これに塩化3-フルオロベンゾイル0.95g (6ミリモル)を乾燥THF10mLに溶解し、滴下した後室温で一晩攪拌した。溶媒を留去し、塩化アンモニウム水溶液を加えた後、酢酸エチルで抽出し、水洗した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(塩化メチレン/n-ヘキサン-3/1)で精製し、N-(2-フルオロエチル)-N-(3-フルオロベンゾイル)-ベンゼンスルホンアミド (1.50g、収率76.9%) の無色粘稠体を得た。

¹H-NMR (CDCl₃):

δ 4.02 (t, J=5Hz, 1H), 4.2~4.4 (m, 2H), 4.84 (t, J=5Hz, 1H), 7.0~7.95 (m, 9H)

実施例5 (化合物5)

N-(2-フルオロエチル)-N-(3-フルオロベンゾイル)-4-フルオロベンゼンスルホンアミドの合成

60%油性水素化ナトリウム0.38g (9.6ミリモル)を乾燥THF20mLに懸濁した。この懸濁液にN-(2-フルオロエチル)-4-フルオロベンゼンスルホンアミド1.77g (8ミリモル)を乾燥THF10mLに溶解し、滴下した。室温で1時間攪拌し、ナトリウム塩を調製した。これに塩化3-フルオロベンゾイル1.27g (8ミリモル)を乾燥THF10mLに溶解し、滴下した後室温で一晩攪拌した。溶媒を留去し、塩化アンモニウム水溶液を加えた後、酢酸エチルで抽出し、水洗した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(塩化メチレン/n-ヘキサン-3/1)で精製し、N-(2-フルオロエチル)-N-(3-フルオロベンゾイル)-4-フルオロ

ベンゼンスルホンアミド (1.96g、収率71.3%) の無色粘稠体を得た。

¹H-NMR (CDCl₃):

δ 4.2 (d-t, J=24Hz, J=5Hz, 2H), 4.6 (d-t, J=48Hz, J=5Hz, 2H), 7.05~7.55 (m, 6H), 7.75~8.1 (m, 2H)

実施例6 (化合物6)

N-(2-フルオロエチル)-N-ベンゾイルトリフルオロメタンスルホンアミドの合成

60%油性水素化ナトリウム0.24g (6ミリモル)を乾燥THF5mLに懸濁した。この懸濁液にN-(2-フルオロエチル)-トリフルオロメタンスルホンアミド1.05g (5.4ミリモル)を乾燥THF5mLに溶解し、滴下した。室温で1時間攪拌し、ナトリウム塩を調製した。これに塩化ベンゾイル0.83g (5.9ミリモル)を乾燥THF5mLに溶解し、滴下した後室温で一晩攪拌した。溶媒を留去し、塩化アンモニウム水溶液を加えた後、酢酸エチルで抽出し、水洗した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(塩化メチレン/n-ヘキサン-1/5)で精製し、N-(2-フルオロエチル)-N-ベンゾイルトリフルオロメタンスルホンアミド (1.14g、収率70.5%) の無色結晶を得た。

融点: 50~51.5°C

¹H-NMR (CDCl₃):

δ 4.03~4.90 (m, 4H), 7.33~7.83 (m, 5H)

実施例7 (化合物7)

N-(2-フルオロエチル)N-アセチルベンゼンスルホンアミドの合成

60%油性水素化ナトリウム0.29g (7.2ミリモル)を乾燥THF10mLに懸濁した。この懸濁液にN-(2-フルオロエチル)ベンゼンスルホンアミド1.22g (6ミリモル)を乾燥THF10mLに溶解し、滴下した。室温で1時間攪拌し、ナトリウム塩を調製した。これに塩化アセチル0.47g (6ミリモル)を乾燥THF10mLに溶解し、滴下した後室温で一晩攪拌した。溶媒を留去し、塩化アンモニウム水溶液を加えた後、酢酸エチルで抽出し、水洗した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(塩化メチレン/n-ヘキサン-1/1)で精製し、N-(2-フルオロエチル)N-アセチルベンゼンスルホンアミド (0.75g、収率60.5%) の無色結晶を得た。

し、N-(2-フルオロエチル)-N-アセチル-ベンゼンスルホンアミド(0.69g、収率46.9%)の無色粘稠体を得た。

¹H-NMR(CDCl₃):

δ 2.3(s,3H), 4.18(d-t,J=23Hz,J=5Hz,2H), 4.63(d-t,J=48Hz,J=5Hz,2H), 7.4~8.1(m,5H)

実施例8(化合物8)

N-(2-フルオロエチル)-N-(2-プロモ-n-ブチリル)-ベンゼンスルホンアミドの合成

60%油性水素化ナトリウム0.24g(6ミリモル)を乾燥THF10mLに懸濁した。この懸濁液にN-(2-フルオロエチル)ベンゼンスルホンアミド1.02g(5ミリモル)を乾燥THF10mLに溶解し、滴下した。室温で1時間攪拌し、ナトリウム塩を調製した。これに臭化2-プロモ-n-ブチリル1.15g(5ミリモル)を乾燥THF10mLに溶解し、滴下した後室温で一晩攪拌した。溶媒を留去し、塩化アンモニウム水溶液を加えた後、酢酸エチルで抽出し、水洗した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマト

ロマトグラフィー(塩化メチレン/n-ヘキサン-1/1)で精製し、N-(2-フルオロエチル)-N-(2-プロモ-n-ブチリル)-ベンゼンスルホンアミド(1.1g、収率62.5%)の無色粘稠体を得た。

¹H-NMR(CDCl₃):

δ 0.9(t,J=7Hz,3H), 2.0(m,2H), 4.2(m,1H), 4.8(t,J=7Hz,1H), 4.98(m,1H), 7.5~8.2(m,5H)

実施例9(化合物9)

N-(2-フルオロエチル)-N-ニコチニルベンゼンスルホンアミドの合成

60%油性水素化ナトリウム0.32g(7.7ミリモル)を乾燥THF10mLに懸濁した。この懸濁液にN-(2-フルオロエチル)ベンゼンスルホンアミド1.42g(7ミリモル)を乾燥THF10mLに溶解し、滴下した。室温で1時間攪拌し、ナトリウム塩を調製した。これにニコチニン酸クロリド0.99g(7ミリモル)を乾燥THF10mLに溶解し、滴下した後室温で一晩攪拌した。溶媒を留去し、塩化アンモニウム水溶液を加えた後、酢酸エチルで抽出し、水洗した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマト

グラフィー(塩化メチレン/n-ヘキサン-3/1)で精製し、N-(2-フルオロエチル)-N-ニコチニル-ベンゼンスルホンアミド(0.65g、収率30.1%)の淡黄色粘稠体を得た。

¹H-NMR(CDCl₃):

δ 4.21(d-t,J=24Hz,J=5Hz,2H), 4.67(d-t,J=47Hz,J=5Hz,2H), 7.20~8.82(m,9H)

実施例10(化合物10)

N-(2-フルオロエチル)-N-i-ブロビルキシカルボニル-ニル-ベンゼンスルホンアミドの合成

60%油性水素化ナトリウム0.29g(7.2ミリモル)を乾燥THF10mLに懸濁した。この懸濁液にN-(2-フルオロエチル)ベンゼンスルホンアミド1.22g(6ミリモル)を乾燥THF10mLに溶解し、滴下した。室温で1時間攪拌し、ナトリウム塩を調製した。これにクロルギ酸イソプロピル0.74g(6ミリモル)を乾燥THF10mLに溶解し、滴下した後室温で一晩攪拌した。溶媒を留去し、塩化アンモニウム水溶液を加えた後、酢酸エチルで抽出し、水洗した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。

溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(塩化メチレン/n-ヘキサン-3/1.5)で精製し、N-(2-フルオロエチル)-N-i-ブロビルキシカルボニル-ベンゼンスルホンアミド(1.20g、収率69.0%)の無色粘稠体を得た。

¹H-NMR(CDCl₃):

δ 1.16(d,J=7Hz,6H), 4.0~4.3(m,1H), 4.3~4.8(m,2H), 4.8~5.6(m,2H), 7.5~8.6(m,5H)

実施例11(化合物11)

N-(2-フルオロエチル)-N-n-7-ロビル-ベンゼンスルホンアミドの合成

60%油性水素化ナトリウム0.31g(7.7ミリモル)を乾燥DMF20mLに懸濁した。この懸濁液にN-(2-フルオロエチル)-ベンゼンスルホンアミド1.42g(7ミリモル)を乾燥DMF10mLに溶解し、滴下した。室温で1時間攪拌し、ナトリウム塩を調製した。これに臭化n-ブロビル0.86g(7ミリモル)を乾燥DMF10mLに溶解し、滴下した後60℃まで加温し、6時間反応をおこなった。溶媒を留去し、塩化アンモニウム水溶液を加えた後、塩化メチレンで抽出し、水洗した後、無水硫酸マグネシ

ムで乾燥した。溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（塩化メチレン/n-ヘキサン = 2 / 1）で精製し、N-(2-フルオロエチル)-N-n-プロピル-ベンゼンスルホンアミド(1.30 g、収率75.7%)の無色粘稠体を得た。

¹H-NMR (CDCl₃):

δ 0.87(t, J=7Hz, 3H), 1.55(t-q, J=7Hz, J=7Hz, 2H), 3.02~3.65(m, 4H), 4.53(d-t, J=48Hz, J=5Hz, 2H), 7.35~8.0(m, 5H)

実施例12 (化合物12)

N,N-ビス-(2-フルオロエチル)-ベンゼンスルホンアミドの合成

60%油性水素化ナトリウム0.38g(9.6ミリモル)を乾燥DMP 15mLに懸濁した。この懸濁液にN-(2-フルオロエチル)-ベンゼンスルホンアミド1.63g(8ミリモル)を乾燥DMP 15mLに溶解し、滴下した。室温で1時間攪拌し、ナトリウム塩を調製した。これに1-ブロモ-2-フルオロエタン1.12g(8.8ミリモル)を乾燥DMP 15mLに溶解し、滴下した後50°Cまで加温し、一晩攪拌した。反応後、溶媒を留去し、塩化アンモニウム水溶液を加えた

後、酢酸エチルで抽出し、水洗した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（塩化メチレン/n-ヘキサン = 1 / 1）で精製し、N,N-ビス-(2-フルオロエチル)-ベンゼンスルホンアミド(1.07g、収率53.9%)の無色粘稠体を得た。

¹H-NMR (CDCl₃):

δ 3.53(d-t, J=24Hz, J=5Hz, 4H), 4.55(d-t, J=47Hz, J=5Hz, 4H), 7.5~8.1(m, 5H)

実施例13~110 (化合物13~110)

同様にして式(1)の化合物を合成した。

この結果を第1~6表に示した。

(以下全頁)
[印]

第1表 一般式(1)

$$\text{R}^1-\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P})(\text{R}^1-\text{X}-\text{O}-, \text{R}^2-\text{CO}-\text{O}-)$$

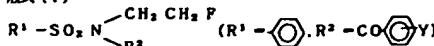
実施例 (化合物No.)	X	収率 (%)	融点 (°C)	¹ H-NMR δ値 (CDCl ₃)
13	2-CH ₃	44.0	65~66.5	
14	4-CH ₃	36.3	66~67	
15	2-CH ₂	51.5	oil	3.89(s, 3H), 4.12(d-t, J=22Hz, J=9Hz, 2H), 4.65(d-t, J=47Hz, J=5Hz, 2H), 6.75~7.7(m, 9H)
16	3-CH ₂	73.4	oil	3.76(s, 3H), 4.16(d-t, J=20Hz, J=9Hz, 2H), 4.5(d-t, J=47Hz, J=5Hz, 2H), 6.95~7.6(m, 9H)
17	4-CH ₂	64.8	81~84	
18	3-CF ₃	45.0	oil	4.05~5.02(m, 6H), 7.3~8.34(m, 9H)
19	4-CF ₃	90.1	oil	4.2(d-t, J=19Hz, J=5Hz, 2H), 4.6(d-t, J=22Hz, J=5Hz, 2H), 7.3~7.6(m, 9H), 7.75(d, J=9Hz, 2H), 8.12(d, J=9Hz, 2H)
20	2-F	100	oil	4.21(d-t, J=23Hz, J=5Hz, 2H), 4.61(d-t, J=47Hz, J=5Hz, 2H), 6.83~7.96(m, 9H)
21	4-F	84.9	85~87	
22	2-Cl	63.8	106~108	
23	3-Cl	75.0	oil	4.17(d-t, J=21Hz, J=5Hz, 2H), 4.58(d-t, J=47Hz, J=5Hz, 2H), 7.2~7.9(m, 9H)
24	4-Cl	45.0	oil	4.2(d-t, J=24Hz, J=5Hz, 2H), 4.59(d-t, J=47Hz, J=5Hz, 2H), 7.3~7.95(m, 9H)
25	3-Br	32.4	oil	4.18(d-t, J=23Hz, J=5Hz, 2H), 4.58(d-t, J=47Hz, J=5Hz, 2H), 7.25~8.03(m, 9H)
26	4-Br	65.3	102~103.5	
27	4-I	61.8	122~123.5	
28	3-NO ₂	56.8	oil	4.0~4.3(m, 2H), 4.61(d-t, J=39Hz, J=5Hz, 2H), 7.3~8.8(m, 9H)
29	3-OH	66.3	65~66.5	
30	4-OH	31.2	106~107.5	
31	2,6-F ₂	62.4	59.5~61	
32	2,4-Cl ₂	60.2	99~101.5	
33	2,6-Cl ₂	69.5	133.5~135	
34	3,4-Cl ₂	45.0	90~92	
35	3,5-Cl ₂	68.0	100~101.5	

第2表 一般式 (1)



実施例 (化合物No.)	R^1	收率 (%)	融点 (°C)	$^1\text{H-NMR}$ δ 値 (CDCl_3)
36		63.7	oil	4.25(d-t, J=2Hz, J=5Hz, 2H), 4.65(d-t, J=48Hz, J=5Hz, 2H), 7.10-7.9(m, 8H)
37	$\text{CH}_3 -$	34.6	oil	3.20(s, 3H), 3.20-4.50(m, 4H), 7.00-8.00(m, 9H)
38	$\text{CH}_2 -$	43.5	oil	4.13(d-t, J=2Hz, J=5Hz, 2H), 4.55(d-t, J=48Hz, J=5Hz, 2H), 5.11(s, 3H), 7.35-7.85(m, 9H)

第3表 一般式 (1)



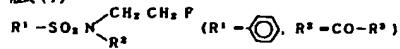
実施例 (化合物No.)	Y	收率 (%)	融点 (°C)	$^1\text{H-NMR}$ δ 値 (CDCl_3)
39	$2-\text{Cl}_2$	86.0	oil	2.05(s, 3H), 4.17(d-t, J=2Hz, J=5Hz, 2H), 4.57(d-t, J=48Hz, J=5Hz, 2H), 7.0-7.95(m, 9H)
40	$3-\text{Cl}_2$	81.0	oil	2.30(s, 3H), 4.20(d-t, J=2Hz, J=5Hz, 2H), 4.60(d-t, J=48Hz, J=5Hz, 2H), 7.13-8.00(m, 9H)
41	$4-\text{Cl}_2$	62.0	64-65	
42	$4-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	46.5	60-64	
43	$3-\text{C}(\text{CH}_3)_2$	44.8	oil	1.27(s, 9H), 3.97-4.95(m, 4H), 7.20-7.95(m, 9H)
44	$4-\text{C}(\text{CH}_3)_2$	61.0	65-67	
45	$2-\text{OOH}_2$	77.0	90-93	
46	$3-\text{OOH}_2$	62.9	91.5-93.5	
47	$4-\text{OOH}_2$	68.0	110-112	
48	$4-\text{F}$	61.5	oil	4.13(d-t, J=2Hz, J=5Hz, 2H), 4.57(d-t, J=48Hz, J=5Hz, 2H), 6.85-7.9(m, 9H)
49	$3-\text{Cl}$	59.7	oil	3.95-5.1(m, 6H), 7.1-8.2(m, 9H)
50	$4-\text{Cl}$	65.9	69-72	
51	$4-\text{Br}_2$	70.5	oil	4.0-4.9(m, 6H), 6.58(s, 2H), 6.93-7.98(m, 9H)
52	$2-\text{HO}_2$	53.0	89-90	

第3表 (続き)

実施例 (化合物No.)	Y	收率 (%)	融点 (°C)	$^1\text{H-NMR}$ δ 值 (CDCl_3)
53	$3-\text{NO}_2$	57.0	77-78	
54	$4-\text{NO}_2$	71.0	119-120	
55	$3-\text{OH}$	69.3	oil	4.20(d-t, J=2Hz, J=5Hz, 2H), 4.64(d-t, J=48Hz, J=5Hz, 2H), 7.33-7.83(m, 9H)
56	$4-\text{OH}$	69.9	oil	4.16(d-t, J=2Hz, J=5Hz, 2H), 4.64(d-t, J=48Hz, J=5Hz, 2H), 7.33-7.88(m, 9H)
57	$3,4-\text{F}_2$	36.4	oil	4.13(d-t, J=2Hz, J=5Hz, 2H), 4.6(d-t, J=48Hz, J=5Hz, 2H), 6.96-7.95(m, 9H)
58	$3,5-\text{F}_2$	48.5	54.5-55	
59	$3,4-\text{Cl}_2$	53.2	70-71.5	
60	$3,5-\text{Cl}_2$	48.2	90-90.5	
61	$3-\text{Cl}, 4-\text{Cl}_2$	77.5	oil	2.2(s, 3H), 4.22(d-t, J=2Hz, J=5Hz, 2H), 4.65(d-t, J=48Hz, J=5Hz, 2H), 7.0-7.8(m, 9H)
62	$2-\text{Cl}_2, 3-\text{Cl}$	50.0	oil	2.0(s, 3H), 4.25(d-t, J=2Hz, J=5Hz, 2H), 4.66(d-t, J=48Hz, J=5Hz, 2H), 6.9-7.8(m, 9H)

(以下余白)

第4表 一般式 (1)



実験例 (化合物No.)	R ³	収率 (%)	融点 (°C)	H-NMR δ値 (CDCl ₃)
63	CH(CH ₃) ₂	13.9	oil	1.0(d, J=7Hz, 6H), 3.2(m, J=7Hz, 1H), 4.45-4.6(m, 3H), 4.89(t, J=5Hz, 1H), 7.43-8.1(m, 5H)
64	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	20.7	oil	0.84(d, J=7Hz, 6H), 1.9-2.33(m, 1H), 2.5(d, J=7Hz, 2H), 4.0-4.47(m, 3H), 4.91(t, J=5Hz, 1H), 7.45-8.04(m, 5H)
65	CH-CH ₂ (t)	79.4	81-82	
66	CH-C(CH ₃) ₃	61.3	cryst	1.82(broad s, 6H), 4.0-5.26(m, 6H), 6.33(broad s, 1H), 7.45-8.40(m, 5H)
67	OH-CH(○) (t)	26.2	75-76	
68	O ₂	50.6	85-87	
69	CH ₂ Cl	66.1	oil	4.07(t, J=5Hz, 1H), 4.38(m, 2H), 4.54(m, 2H), 4.93(t, J=5Hz, 1H), 7.5-8.1(m, 5H)
70	CHO ₂	37.0	83-85	
71	CO ₂	33.5	84-87	
72	CH ₂ Cl ₂ Cl	43.0	82-84	
73	CHClCH ₃	90.0	47-49	
74	CBz(C ₆ H ₅) ₂	39.8	73-74	
75	-C≡C-	72.0	oil	0.7-1.12(m, 4H), 2.16-2.6(m, 1H), 4.0-5.15(m, 6H), 7.5-8.25(m, 5H)
76	-C(=O)-C ₆ H ₄ -C(=O)-	70.5	oil	0.9-1.03(m, 10H), 2.75-3.16(m, 1H), 4.20(d-t, J=23Hz, J=5Hz, 2H), 4.59(d-t, J=7Hz, J=5Hz, 2H), 7.4-8.1(m, 5H)
77	-C(=O)-C ₆ H ₄ -C(=O)-	76.0	oil	1.0-3.7(m, 10H), 4.1(m, 1H), 4.3(m, 2H), 4.9(m, 1H), 7.4-8.1(m, 5H)
78	-C(=O)-C ₆ H ₄ -C(=O)-	76.0	oil	0.8-2.2(m, 10H), 4.0-5.1(m, 6H), 7.4-8.25(m, 5H)
79	CH ₂ -○	50.4	81-82	
80	CH ₂ -○-Cl	38.0	81-82	
81	CH ₂ -○-Cl	48.8	97-98.5	
82	CH ₂ -○-Cl	48.0	94-97	
83	OCF ₃	38.3	oil	3.70(m, 3H), 4.08(t, J=5Hz, 1H), 4.36(m, 2H), 4.93(t, J=5Hz, 1H), 7.44-8.2(m, 5H)
84	OCF ₃ CH ₂	41.3	oil	1.15(t, J=7Hz, 3H), 4.0-5.0(m, 6H), 7.35-8.1(m, 5H)
85	OCF ₃ CH(CH ₃) ₂	77.0	oil	0.8(d, J=7Hz, 6H), 1.77(t, J=7Hz, 1H), 3.94(d, J=7Hz, 2H), 4.13(t, J=5Hz, 1H), 4.2(broad s, 2H), 4.97(t, J=5Hz, 1H), 7.4-8.2(m, 5H)

第4表 (続)

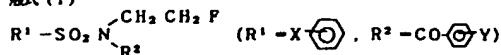
実験例 (化合物No.)	R ³	収率 (%)	融点 (°C)	H-NMR δ値 (CDCl ₃)
86	OCF ₃ CH=CH ₂	74.3	oil	4.13(t, J=5Hz, 1H), 4.2(m, 2H), 4.01(d, J=6Hz, 2H), 4.96(t, J=5Hz, 1H), 5.0-5.2(m, 2H), 5.6-6.0(m, 1H), 7.4-8.2(m, 5H)
87	O-○	47.4	oil	4.0-5.2(m, 4H), 6.6-8.4(m, 10H)
88	NH-○	12.0	77-79	
89	-C≡N-	40.5	cryst	4.05(t, J=5Hz, 1H), 4.32(m, 2H), 4.88(t, J=5Hz, 1H), 7.24(d, J=6Hz, 2H), 7.4-8.0(m, 5H), 8.65(d, J=6Hz, 2H)
90	-C(=O)-C ₆ H ₄ -C(=O)-	64.1	oil	3.96-4.45(m, 2H), 4.7(d-t, J=47Hz, J=5Hz, 2H), 7.2-8.0(m, 7H), 8.33-8.5(m, 1H)
91	-C(=O)-C ₆ H ₄ -C(=O)-	50.5	98-101	
92	-C≡C-	62.0	oil	4.40(d-t, J=23Hz, J=5Hz, 2H), 4.67(d-t, J=48Hz, J=5Hz, 2H), 6.43-8.15(m, 8H)

第5表 一般式 (1)



実験例 (化合物No.)	R ³	収率 (%)	融点 (°C)	H-NMR δ値 (CDCl ₃)
93	CH ₂	74.8	oil	2.9(s, 3H), 3.38(d-t, J=26Hz, J=5Hz, 2H), 4.6(d-t, J=48Hz, J=5Hz, 2H), 7.4-7.95(m, 5H)
94	CH ₂ CH ₃	47.0	oil	1.3(t, J=5Hz, 3H), 3.12-3.7(m, 4H), 4.55(d-t, J=48Hz, J=5Hz, 2H), 7.35-8.0(m, 5H)
95	CH(CH ₃) ₂	61.1	oil	1.04(d, J=7Hz, 6H), 3.83(d-t, J=20Hz, J=5Hz, 2H), 4.07(m, J=7Hz, 1H), 4.59(d-t, J=48Hz, J=5Hz, 2H), 7.35-8.05(m, 5H)
96	CH ₂ CH=CH ₂	58.0	oil	3.47(d-t, J=23Hz, J=5Hz, 2H), 3.90(d, J=6Hz, 2H), 4.55(d-t, J=48Hz, J=5Hz, 2H), 5.05-5.35(m, 2H), 5.46-6.0(m, 1H), 7.5-8.0(m, 5H)
97	-C≡C-	78.6	oil	0.5-1.3(m, 4H), 1.95-2.35(m, 1H), 3.54(d-t, J=24Hz, J=5Hz, 2H), 4.62(d-t, J=48Hz, J=5Hz, 2H), 7.4-8.1(m, 5H)
98	OCF ₃ -○	45.0	115-117.5	
99	SO ₂ -○	77.9	89-90.5	

第6表 一般式(1)



実施例 (化合物No.)	X	Y	収率 (%)	融点 (°C)	¹ H-NMR δ値 (CDCl ₃)
100	2-F	2-CF ₃	20.0	0.11	4.13(d-t, J=18Hz, J=5Hz, 2H), 4.68(d-t, J=47Hz, J=5Hz, 2H), 7.10-7.83(m, 8H)
101	3-F	-	20.1	0.11	4.08(d-t, J=23Hz, J=5Hz, 2H), 4.63(d-t, J=49Hz, J=5Hz, 2H), 7.23-7.75(m, 8H)
102	4-F	-	61.9	0.11	4.07(d-t, J=23Hz, J=5Hz, 2H), 4.66(d-t, J=47Hz, J=5Hz, 2H), 7.13-8.03(m, 8H)
103	2-F	3-F	70.5	0.11	4.0-4.53(m, 3H), 4.95(t, J=5Hz, 1H), 7.0-7.93(m, 8H)
104	3-F	-	59.6	0.11	4.2(d-t, J=24Hz, J=5Hz, 2H), 4.62(d-t, J=48Hz, J=5Hz, 2H), 7.05-7.8(m, 8H)
105	2-Cl	-	77.8	98-100	
106	3-Cl	-	39.7	0.11	4.16(d-t, J=24Hz, J=5Hz, 2H), 4.69(d-t, J=48Hz, J=5Hz, 2H), 7.0-8.0(m, 8H)
107	4-Cl	-	41.3	0.11	4.18(d-t, J=24Hz, J=5Hz, 2H), 4.71(d-t, J=48Hz, J=5Hz, 2H), 7.03-8.05(m, 8H)
108	3-CF ₃	-	58.0	54-56.5	
109	4-CF ₃	-	80.1	0.11	4.22(d-t, J=24Hz, J=5Hz, 2H), 4.62(d-t, J=46Hz, J=5Hz, 2H), 7.05-7.6(m, 4H), 7.83(d, J=9Hz, 2H), 8.1(d, J=9Hz, 2H)
110	2,6-F ₂	-	72.3	95-97	

(以下全白)



本発明の殺虫、殺ダニ剤は、前記配合フッ素スルホンアミド誘導体を有効成分として含有し、本誘導体のみまたはこれに各種補助剤、例えば希釈剤、溶剤、界面活性剤等を配合して、乳剤、水和剤、粉剤、微粒剤または粒剤等に製剤化してなる。希釈剤の例としては、クレー、タルク、ベントナイト、珪藻土、ホワイトカーボン等が挙げられる。溶剤の例としては、シクロヘキサン、キシレン、トルエン、メチルエチルケトン、2-ブロバノール、メチルナフタレン、ジメチルナフタレン等が挙げられる。界面活性剤の例としては、アルキルベンゼンスルホン酸金属塩、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、アルキル硫酸ナトリウム、ジナフチルメタンジスルホン酸金属塩、アルキルナフタレンスルホン酸金属塩、リグニンスルホン酸金属塩等が挙げられる。その他の補助剤としては、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレングリコール、アラビアゴム等が挙げられる。

有効成分の配合割合については、必要に応じ適宜選ばれるが、粉剤または粒剤とする場合は、0.

1～20%（重量）、乳剤または水和剤とする場合は、5～80%（重量）が適当である。

使用に際しては、適当な濃度に希釈して散布するかまたは直接施用する。

本発明の殺虫、殺ダニ剤は、茎葉散布、土壌施用、育苗箱施用または水面施用等により使用することができる。その施用量は、使用される化合物の種類、対象害虫、発生傾向、被害の程度、環境条件、使用する剤型等によってかわるが、粉剤および粒剤のようにそのまま使用する場合は、有効成分として10アール当たり0.1g～1kg、好ましくは1g～300gの範囲から適宜に選ぶのがよい。また乳剤および水和剤とする場合のように液状で使用する場合は、0.1～1,000ppm、好ましくは10～500ppmの範囲から適宜に選ぶのがよい。

本発明の殺虫、殺ダニ剤は、他の殺虫剤、殺菌剤を混合して使用することもできる。

次に本発明の殺虫、殺ダニ剤の実施例を挙げて、具体的に説明する。以下実施例中の%は、重量百分率を示す。

実施例111 (乳剤)

化合物(3)30%、シクロヘキサン20%、ボリオキシエチレンアルキルアリールエーテル11%、アルキルベンゼンスルホン酸カルシウム4%およびメチルナフタリン35%を均一に溶解して乳剤とした。

実施例112 (水和剤)

化合物(4)40%、珪藻土15%、クレー15%、ホワイトカーボン25%、ジナフチルメタンジスルホン酸ナトリウム2%およびリグニンスルホン酸ナトリウム3%を均一に混合粉碎して水和剤とした。

実施例113 (粉剤)

化合物(69)2%、珪藻土5%およびクレー93%を均一に混合粉碎して粉剤とした。

実施例114 (粒剤)

化合物(92)5%、ラウリルアルコール硫酸エステルのナトリウム塩2%、リクニンスルホン酸ナトリウム5%、カルボキシメチルセルロース2%およびクレー86%を均一に混合粉碎する。この

混合物100重量部に水20重量部を加えて練合し、押出式造粒機を用いて14~32メッシュの粒状に加工したのち、乾燥して粒剤とした。

次に本発明の殺虫、殺ダニ剤の奏する効果を試験例をもって説明する。

試験例1

ナミハダニに対する防除効果試験

10cmのポットに植えた大豆の1葉期にナミハダニを接種し、2日後に供試化合物の10%水和剤の100ppm溶液を20mlポットに灌注し、処理3,14日後のナミハダニを数え防除効率を求めた。この結果を第7表に示した。

(以下余白)



第7表

化合物番号	防除効率 (%)	化合物番号	防除効率 (%)	化合物番号	防除効率 (%)
2	91.4	49	100	82	87.4
3	89.3	50	99.7	83	99.7
4	100	53	94.9	84	100
5	96.9	54	99.4	85	89.5
6	95.2	55	95.9	86	96.3
7	97.8	56	95.5	87	93.1
8	95.5	57	100	88	84.5
9	99.7	58	99.7	89	99.7
10	86.7	59	99.7	90	98.8
11	99.3	60	100	91	99.5
12	99.4	61	99.3	92	99.3
22	92.3	63	98.9	93	100
23	83.8	65	99.4	94	99.7
29	90.3	66	97.2	95	88.5
31	97.8	67	98.7	96	94.9
36	99.7	68	92.2	97	94.9
37	86	69	94.5	102	91.8
38	100	70	92.9	103	100
39	93.6	71	95.9	104	100
40	93.6	72	88.9	105	96.1
41	100	73	95.6	106	98.9
42	96.2	74	99.6	107	96.8
43	97	75	95.7	108	94
44	95.2	78	87	109	93.7
45	86	79	95.9	110	96.5
47	95.9	80	90.6	対照化合物A	
48	97.8	81	87.4	A	0

対照化合物Aは特開昭63-227552号記載化合物

N-(2-フェニルエチル)-N-(7-アミノヘキサメチル)アミン

$$\text{防除効率} (\%) = \frac{(1 - \frac{\text{無処理区の處理前虫数} \times \text{處理区の處理後虫数の和}}{\text{處理区の處理前虫数} + \text{無処理区の處理後虫数の和}}) \times 100}{\text{處理区の處理前虫数}}$$

試験例2

ワタアブラムシに対する効果

角形ロックウールに植えられたキュウリ苗にワタアブラムシ雛成虫を接種し、20~30頭産仔させた後、成虫を取り除いた。供試化合物10%水和剤の4ppm溶液5mlをロックウールに灌注し、3日後の死虫率を求めた。この結果を第8表に示した。

(以下余白)



第8表

化合物No	死虫率(%)	化合物No	死虫率(%)	化合物No	死虫率(%)
1	100	40	93	82	100
2	100	42	100	84	91
3	100	57	100	85	100
4	100	58	100	86	100
5	100	59	100	87	100
8	100	60	86	88	100
9	100	61	100	89	100
10	100	62	100	90	100
11	100	65	100	91	100
12	100	66	100	92	100
14	86	67	100	93	100
16	78	68	100	94	100
18	100	69	100	95	100
19	100	70	100	96	100
20	100	71	100	97	100
21	100	72	100	99	100
22	100	73	100	103	100
23	100	74	100	104	100
25	96	75	100	105	100
26	93	76	100	106	95
27	73	78	100	107	100
29	100	79	100	109	100
30	100	80	95	110	100
36	100	81	94		

(以下余白)



試験例 3

コナガに対する殺虫効果

供試化合物に10%水和剤の500 ppm溶液にキヤベツ葉を浸漬し、風乾後に60ccの塩化ビニール製カップに入れ、そこにコナガ3令幼虫を10頭放ち3日後に死虫率を求めた。この結果を第9表に示した。



第9表

化合物No	死虫率(%)	化合物No	死虫率(%)
4	95	73	95
5	95	84	100
8	100	89	100
10	90	92	100
11	100	93	100
12	100	94	100
19	100	95	100
21	90	96	100
24	100	97	100
26	100	104	90
27	100	106	90
32	90	108	95
34	100	109	100
35	100		
48	80		
57	100	A	50
58	100		
66	90		
68	90		
69	100		
70	90		
71	95		
72	85		

対照化合物Aは特開昭63-227552号記載化合物N-(2-フルオロチル)-N-(フェニル)ヘンゼンスルホンアミド。

(以下余白)



【発明の効果】

本発明の含フッ素スルホンアミド誘導体は、農園芸上有害なこん虫類、例えば、アブラムシ、コナガ、ニカメイチュウ、ミナミキイロアザミウマ、トビイロウンカ、セジロウンカおよびツマグロヨコバイ等のウンカ、ヨコバイ類等、またハグニ類、例えば、ミカンハグニ、ナミハグニ、リンゴハグニ、カンザワハグニ等に対して極めて優れた殺虫活性を有するとともに、極めて優れた浸透性殺虫活性を有する。さらにカメムシ類等の半翅目、ハスモンヨトウ等の鱗翅目、イエバエ、アカイエカ等の双翅目、アズキゾウムシ、コガネムシ類等の鞘翅目、チャバネゴキブリ等の直翅目害虫の防除にも有効である。

特許出願人 セントラル硝子株式会社

クミアイ化学工業株式会社

代理人 弁理士 坂本栄一



第1頁の続き

@Int.Cl.	識別記号	府内整理番号
A 01 N 43/10 43/40	A 1 0 1 D	8930-4H 8930-4H
C 07 C 311/09 311/16 311/29 311/48 311/51 311/53 311/55 311/58		8217-4H 8217-4H 8217-4H 8217-4H 8217-4H 8217-4H 8217-4H 8217-4H
C 07 D 213/36 213/58 213/82		8314-4C 8314-4C 8314-4C

@発明者子安	英雄	静岡県小笠郡菊川町青葉台2丁目6番9号
@発明者松淵	定之	静岡県小笠郡菊川町加茂1809番地
@発明者藤沢	豊一	北海道札幌市西区山の手一条4丁目2番10号